

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08298117 A**(43) Date of publication of application: **12.11.96**

(51) Int. Cl

**H01M 4/58**  
**C01B 31/04**  
**H01M 4/02**  
**H01M 10/40**

(21) Application number: **07127307**(22) Date of filing: **26.04.95**(71) Applicant: **KANSAI COKE & CHEM CO LTD**(72) Inventor: **EMA TAKAHIKO**

(54) **ELECTRODE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To improve the charge/discharge capacity and charge/discharge efficiency by using specific high-purity scalelike natural graphite pulverized by a jet mill.

**CONSTITUTION:** Scalelike natural graphite having the purity 85-99% is pulverized by a jet mill to the grain size 1-100 $\mu$ m. The scalelike natural graphite is cleaned by hydrofluoric acid, it is heated to 200°C or above in a

vacuum furnace or in the halogen gas atmosphere, it is heated to 2500°C or above in an Acheson furnace, or it is heated at about 250°C under the pressure of about 40atm in a caustic soda solution in a nickel-coated autoclave for higher purity. High-purity scalelike natural graphite having the purity 99.9% or more and the second charge/discharge capacity of 300mAk/g or above in the charge/discharge test with condition that the charge/discharge voltage is 0.02-0.5V can be obtained as an electrode material for a secondary battery.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 2 9 8 1 1 7

(43) 公開日 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 1 1 月 1 2 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01M 4/58			H01M 4/58	
C01B 31/04	101		C01B 31/04	101 B
H01M 4/02			H01M 4/02	D
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 1 2 7 3 0 7

(22) 出願日 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 4 月 2 6 日

(71) 出願人 0 0 0 1 5 6 9 6 1

関西熱化学株式会社

兵庫県尼崎市大浜町 2 丁目 2 3 番地

(72) 発明者 江間 高彦

兵庫県尼崎市大浜町 1 丁目 1 番地 関西熱  
化学株式会社研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 大石 征郎

(54) 【発明の名称】 二次電池の電極材料

(57) 【要約】

【目的】 すぐれた充放電容量および充放電効率を有する二次電池の電極材料、殊にリチウム二次電池用負極材料を提供することを目的とする。

【構成】 ジェットミル粉碎され、純度が 99.9% 以上で、粒度が 1 ~ 1 0 0  $\mu$  m の高純度鱗片状天然黒鉛であって、充放電電圧 0.02 ~ 0.5 V の条件で充放電試験したときの 2 回目以降の充放電容量が 3 0 0 m Ah / g 以上である二次電池の電極材料である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】ジェットミル粉碎され、純度が 99.9% 以上で、粒度が  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  の高純度鱗片状天然黒鉛であって、充放電電圧  $0.02 \sim 0.5 \text{ V}$  の条件で充放電試験したときの 2 回目以降の充放電容量が  $300 \text{ mAh/g}$  以上であることを特徴とする二次電池の電極材料。

【請求項 2】リチウム二次電池の負極材料である請求項 1 記載の二次電池の電極材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特定の炭素材を用いた二次電池の電極材料、殊にリチウム二次電池の負極材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、二次電池（充放電可能な電池）の電極材料の用途に供される炭素材として、石炭・石油等を原料とするコークス類、天然黒鉛、人造黒鉛などが用いられている。

【0003】炭素材をリチウム二次電池用負極材料の用途に供する場合は、黒鉛の完全結晶に近いものが充放電容量および充放電効率の点で有利と考えられる。また、電池を組み立てるときにはその炭素材を負極の銅板に塗布するなどの操作が必要なため、炭素材を適切な粒度にまで粉碎することが必要となる。

【0004】天然黒鉛を用いたリチウム二次電池については、たとえば特開平 6 - 290781 号公報に記載がある。この公報の発明においては、 $1800^\circ\text{C}$  以上の温度で加熱処理された天然黒鉛をリチウムイオンを吸蔵放出可能な負極材料として用いている。

【0005】ところで、一般に黒鉛の粉碎方式としては、主としてボールミル粉碎に代表される磨砕型の粉碎方式が多用されている。

【0006】そのほか、黒鉛の特殊な粉碎方式として、ジェットミル粉碎を行うこともいくつか提案されている。

【0007】たとえば、本出願人の出願にかかる特開平 3 - 50110 号公報には、天然黒鉛や製鉄工程で生成するキッシュグラファイト等の黒鉛を高純度化するにあたり一方側からの瞬間的外力により黒鉛を粒径  $30 \mu\text{m}$  以下に解砕した後、フッ酸に浸漬し、その後水洗、乾燥する方法が示されている。ここで、一方側からの瞬間的外力とは、具体的にはジェットミル粉碎あるいは超音波等に基づく電磁波エネルギーの衝突による解砕である。この公報には、精製して灰分を 1% 程度にした黒鉛は、潤滑性、電導性、伝熱性が優れており、これらの性質を利用してカーボンブラシや機械用炭素製品等の摺動部材の原料として利用されている旨の記載がある。

【0008】特公平 6 - 45446 号公報（特開平 2 - 83205 号公報）には、黒鉛素材を粗粉碎する第 1 工程、それを高温ハロゲンガスにより高純度化処理する第

2

2 工程、それにエタノールを添加してジェットミル粉碎により平均粒径  $1 \mu\text{m}$  以下に微粉化する第 3 工程からなる高純度黒鉛微粉の製造方法が示されている。黒鉛素材に関しては、通常の製法手段により得られる人造黒鉛のブロック材が用いられるが、電気製鋼用の大型鉛電極を製造する過程で発生する黒鉛化品の残材あるいは加工屑などの廃物材を利用してもかまわないとの記載がある。この公報には、この発明によれば平均粒径  $1 \mu\text{m}$  以下で不純物  $50 \text{ ppm}$  以下の高純度黒鉛微粉を常に効率よく製造することができるため、エレクトロニクス、原子力等の分野をはじめ高純度性能が要求されるあらゆる用途に対して安全に供給することができる旨の記載がある。

【0009】特開平 6 - 100727 号公報には、天然鱗片状黒鉛などの黒鉛を酸処理した酸処理黒鉛を膨潤させて膨潤化黒鉛を得、ついでジェット粉碎機により平均粒子径  $20 \mu\text{m}$  以下、かさ密度  $0.12 \text{ g/cc}$  以下となるように粉碎して膨潤化黒鉛微粒子となし、これをポリエチレン等の樹脂に配合して導電性樹脂組成物を得ることが示されている。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】天然黒鉛の粉碎品をリチウム二次電池の負極材料として用いる場合、2 回目以降の充放電容量、充放電効率（1 回目の充電電氣量に対する放電電氣量の百分率）などの基本的電池特性の点でなお改良の余地がある。

【0011】本発明者らは、上記の問題点が、従来は黒鉛の粉碎にボールミル粉碎に代表される磨砕方式を採用していたため柔らかな黒鉛の結晶構造を損傷しやすく、その結果、充放電容量や充放電効率の点で限界を与えるのではないかと考え、黒鉛粉碎方式の違いによる電池性能につき鋭意研究を行った。

【0012】なお、黒鉛のジェット粉碎方式につき記載のある上述の特開平 3 - 50110 号公報には摺動部材の原料についての用途しか開示がない上、高純度化と言っても、その精製度は純度 99% 程度（灰分 1% 程度）である。特公平 6 - 45446 号公報（特開平 2 - 83205 号公報）では人造黒鉛を用いている上、エレクトロニクス、原子力等の分野の用途についてしか開示がない。特開平 6 - 100727 号公報における黒鉛は酸処理および膨潤化処理したものである上、樹脂配合剤として用いるものである。

【0013】本発明は、このようなバックグラウンドにおいて、すぐれた充放電容量および充放電効率を有する二次電池の電極材料、殊にリチウム二次電池用負極材料を提供することを目的とするものである。

## 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の二次電池の電極材料は、ジェットミル粉碎され、純度が 99.9% 以上で、粒度が  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  の高純度鱗片状天然黒鉛であって、充放電電圧  $0.02 \sim 0.5 \text{ V}$  の条件で充放電試験したと

10

20

30

40

50

きの 2 回目以降の充放電容量が 3 0 0 mAh/g 以上であることを特徴とするものである。

【0015】以下本発明を詳細に説明する。

【0016】本発明においては、原料として鱗片状天然黒鉛を用いる。鱗状や土壌状など鱗片状でない天然黒鉛は、本発明の目的には適していない。

【0017】本発明における高純度鱗片状天然黒鉛の純度は 99.9% 以上（つまり灰分 0.1% 以下）であることが必要であり、純度が 99.9% 未満ではたとえジェットミル粉碎を行ったものを用いても、本発明の目的に用いたときの電池性能が不足する。

【0018】鱗片状天然黒鉛原料は通常 85~99% 程度の純度で入手できるので、その純度を 99.9% 以上にまで高めることが必要となる。高純度化手段としては、たとえば、(1) フッ酸による酸洗浄法、(2) 真空炉で 2000℃ 以上に加熱するか、ハロゲンガス雰囲気中で 2000℃ 程度に加熱するか、アチソン炉で 2500℃ 以上に加熱する高温処理法、(3) ニッケル被覆されたオートクレープ内において約 30% 程度の苛性ソーダ溶液中で約 250℃ 加熱（約 40 気圧）による加圧下でのアルカリ処理法、などが採用される。

【0019】そして上記の鱗片状天然黒鉛は、その高純度化の前または後に、ジェットミルで粉碎することが必要である。ボールミルなど通常の磨砕方式では、所期の電池性能が得られない。なお鱗片状天然黒鉛の顕微鏡写真によれば、ジェットミル粉碎品は鱗片状のままシャープに細断されているのに対し、ボールミル粉碎品は摩擦圧潰してつぶれたような状態で破砕されていることがわかる。

【0020】ジェットミル粉碎による粒度は 1~100 μm、好ましくは 2~50 μm とされ、粒度がこの範囲にあるときにはじめて所期の目的が達成される。

【0021】この粉碎黒鉛は、本発明の目的には、充放電電圧 0.02~0.5 V の条件で充放電試験したときの 2 回目以降の充放電容量が 3 0 0 mAh/g 以上であることが必要である。従って、このような充放電容量が得られるように、鱗片状天然黒鉛の純度やジェットミル粉碎条件を選ばべきである。

【0022】このようにして得た粉碎された高純度鱗片状天然黒鉛は、二次電池の電極材料、殊にリチウム二次電池の負極材料として有用である。リチウム二次電池の負極材料のほか、ポリマーフィルム電池（ペーパー電池）などの電極材料としても用いることができる。

【0023】なお、リチウム二次電池における正極材料としては、改質 MnO<sub>2</sub>、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiFeO<sub>2</sub> などが用いられる。電解液としては、エチレンカーボネートなどの有機溶媒や、該有機溶媒とジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシメタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混

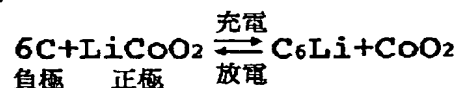
合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> などの電解液溶質を溶解した溶液が用いられる。

【0024】

【作用】リチウム二次電池の充放電反応は下記の式 1 の通りであり、リチウムイオンが正極と負極の間を行き来する。この反応は C が完全結晶に近い黒鉛の結晶構造のときに安定しており、充放電容量および充放電効率の安定的な向上が期待される。

【0025】

【式 1】



【0026】一般にリチウム二次電池用負極材料の要求性能に関しては、2 回目以降の充放電容量が 200 mAh/g 以上であると良好であるとされているが、上記の高純度天然黒鉛からなる本発明の二次電池の電極材料は、2 回目以降の充放電容量が 3 0 0 mAh/g 以上と極めて大きいものである。

【0027】本発明においてこのようにすぐれた充放電容量および充放電効率を得られるのは、純度が 99.9% 以上という高純度の天然黒鉛を用いている上、磨砕を伴わないジェットミル粉碎により、鱗片状天然黒鉛が本来有している黒鉛結晶構造がほとんど破壊されずに所定の粒度まで粉碎されているためである。

【0028】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。

【0029】〈試験方法〉供試黒鉛と約 4 重量% のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) とを混練後、ステンレスメッシュに塗布した。これを 150℃ で 12 時間真空乾燥したものを試験極とした。試験には、金属リチウムシートをステンレス板に圧着したものを対極とした 2 極式セルを用いた。組み立ては、水分値 20 ppm 以下に調整したドライボックス内で行い、電解液としては 1 M-LiClO<sub>4</sub>/(EC+DME(1:1))、すなわちエチレンカーボネートと 1, 2-ジメトキシエタンとの容積比で 1:1 の混合溶媒に LiClO<sub>4</sub> を 1 M の割合で溶解したものを用いた。

【0030】〈負極材料の調製と充放電性能〉

実施例 1

中国産の鱗片状黒鉛 A（粒度：100 メッシュ 90% 以上通過、純度：99% 以上）をアルピネ製カウンタース式ジェットミルにて 10 μm まで粉碎した。この破砕黒鉛をフッ酸洗浄により純度 99.95% の高純度天然黒鉛にした。この高純度天然黒鉛を、充放電電流 0.5 mA (0.17 mA/cm<sup>2</sup>)、充放電電圧 0.02~0.5 V の条件で充放電試験したところ、1 回目の充放電効率は 84%、2 回目以降の充放電容量は 315 mAh/g であり、その後の充放電効率は 99.8% 以上で推移した。

【0031】実施例 2

5

中国産の鱗片状黒鉛 B (粒度: 100 メッシュ 90 % 以上通過、純度: 99 % 以上) をアチソン炉にて 2800 °C で高温処理して純度 99.98 % に高純度化し、ついでアルピネ製カウンター式ジェットミルにて 10 μm まで粉碎した。この粉碎黒鉛を、充放電電流 0.5 mA (0.17 mA/cm<sup>2</sup>)、充放電電圧 0.02 ~ 0.5 V の条件で充放電試験したところ、1 回目の充放電効率 85 %、2 回目以降の充放電容量は 320 mAh/g であり、その後の充放電効率は 99.8 % 以上で推移した。

#### 【0032】実施例 3

実施例 1 で用いた中国産の鱗片状黒鉛 A (粒度: 100 メッシュ 90 % 以上通過、純度: 99 % 以上) をまずフッ酸洗浄により純度 99.95 % に高純度化し、ついでホソカワミクロン製ミクロンジェットにて 10 μm まで粉碎した。この粉碎黒鉛を、充放電電流 0.5 mA (0.17 mA/cm<sup>2</sup>)、充放電電圧 0.02 ~ 0.5 V の条件で充放電試験したところ、1 回目の充放電効率 83 %、2 回目以降の充放電容量は 320 mAh/g であり、その後の充放電効率は 99.8 % 以上で推移した。

#### 【0033】実施例 4

中国産の鱗片状黒鉛 C (粒度: 100 メッシュ 90 % 以上通過、純度: 99 % 以上) を島津製真空炉にて 2100 °C で熱処理して純度 99.95 % に高純度化し、ついでホソカワミクロン製ミクロンジェットにて 10 μm まで粉碎した。この粉碎黒鉛を、充放電電流 0.5 mA (0.17 mA/cm<sup>2</sup>)、充放電電圧 0.02 ~ 0.5 V の条件で充放電試験したところ、1 回目の充放電効率 82 %、2 回目以降の充放電容量は 310 mAh/g であり、その後の充放電効率は 99.8 % 以上で推移した。

#### 【0034】比較例 1

実施例 1 で用いた中国産の鱗片状黒鉛 A (粒度: 100 メッシュ 90 % 以上通過、純度: 99 % 以上) をまずフッ酸洗浄により純度 99.95 % に高純度化し、ついでボールミルにて 10 μm まで粉碎した。この粉碎黒鉛を、充

6

放電電流 0.5 mA (0.17 mA/cm<sup>2</sup>)、充放電電圧 0.02 ~ 0.5 V の条件で充放電試験したところ、充放電容量は 200 mAh/g をはるかに下回っており、充放電可能な電池材料としては余り性能の良いものではなかった。

#### 【0035】比較例 2

実施例 2 で用いた中国産の鱗片状黒鉛 B (粒度: 100 メッシュ 90 % 以上通過、純度: 99 % 以上) をアチソン炉にて 2800 °C で高温処理して純度 99.98 % に高純度化し、ついでボールミルにて 10 μm まで粉碎した。

10 この粉碎黒鉛を、充放電電流 0.5 mA (0.17 mA/cm<sup>2</sup>)、充放電電圧 0.02 ~ 0.5 V の条件で充放電試験したところ、充放電容量は 200 mAh/g をはるかに下回っており、充放電可能な電池材料としては余り性能の良いものではなかった。

#### 【0036】比較例 3

実施例 1 で用いた中国産の鱗片状黒鉛 A (粒度: 100 メッシュ 90 % 以上通過、純度: 99 % 以上) をアルピネ製カウンター式ジェットミルにて 10 μm まで粉碎した。この粉碎黒鉛を、充放電電流 0.5 mA (0.17 mA/cm<sup>2</sup>)、充放電電圧 0.02 ~ 0.5 V の条件で充放電試験したところ、1 回目の充放電効率は 72 %、2 回目以降の充放電容量は 270 mAh/g であり、その後の充放電効率は 99.8 % 以上で推移した。しかしながら、黒鉛の純度が 99.9 % に満たなかったため、2 回目以降の充放電容量は 300 mAh/g の壁をクリアできなかった。

#### 【0037】

【発明の効果】本発明においては、純度が 99.9 % 以上という高純度の天然黒鉛を用いている上、磨砕を伴わないジェットミル粉碎により鱗片状天然黒鉛が本来有している黒鉛結晶構造がほとんど破壊されずに所定の粒度まで粉碎されているため、すぐれた充放電容量および充放電効率が得られる。よって本発明の二次電池の電極材料は、殊にリチウム電池の負極材料として、実用性の高いものである。

30